

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-126117

⑤Int.Cl.<sup>1</sup>H 01 B 3/12  
C 04 B 35/46  
35/49

識別記号

3 2 6

厅内整理番号

8623-5E  
E-7412-4G  
Z-7412-4G

④公開 昭和63年(1988)5月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑤発明の名称 非還元性温度補償用誘電体磁器組成物

②特願 昭61-272659

②出願 昭61(1986)11月14日

⑦発明者 鷹木 洋 京都府長岡市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑦発明者 西岡 吾朗 京都府長岡市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑦発明者 坂部 行雄 京都府長岡市天神2丁目26番10号 株式会社村田製作所内

⑦出願人 株式会社村田製作所 京都府長岡市天神2丁目26番10号

⑦代理人 弁理士 岡田 全啓 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

非還元性温度補償用誘電体磁器組成物

## 2. 特許請求の範囲

主成分を一般式 $(Ca_{1-x}Sr_x)_m(Zr_{1-y}Ti_y)_0$ <sub>m</sub>と表したとき、x、yおよびmの値が

 $0 \leq x < 0.6$  $0 \leq y < 0.6$  $0.85 < m < 1.30$ 

(ただし、x、yがともに0となる場合を除く)  
の範囲内に含まれ、かつ、前記主成分100重量部に対して、 $MnO_2$  0.5~8重量部および

 $Li_2O$  2~45モル% $R_2O$  5~40モル%

(ただし、RはBa、Sr、Ca、Mgのうち少なくとも1種)

 $(Ti, Si)_O_2$  30~70モル%

(ただし、 $(Ti, Si)_O_2$  のうち $SiO_2$ 成分が15モル%以上)

 $Al_2O_3$  0~20モル%

の組成よりなるガラス成分0.5~8重量部を含む、非還元性温度補償用誘電体磁器組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明は非還元性温度補償用誘電体磁器組成物に関し、特に積層コンデンサの誘電体磁器として用いられる、非還元性温度補償用誘電体磁器組成物に関する。

## (従来技術)

従来より用いられている温度補償用誘電体磁器組成物は酸化チタンを主成分としていた。このうち小型、大容量の温度補償用磁器コンデンサを作成する場合は次のようにして行っていた。

すなわち、グリーンシートの上に電極を印刷し、電極が端面に交互に露出し、かつ互いに対向するようにグリーンシートを重ね合わせて積層体とした。そして、この積層体を熱圧着して空气中で1,200~1,400°Cで焼成して積層コンデンサを得ていた。このとき電極材料としては、1,200~1,400°Cの高温で空气中で焼成して

も誘電体磁器材料と反応せず、また酸化しない金属として白金、白金-パラジウム合金が従来より用いられていた。しかしながら、これらの電極材料が製品価格に占める割合は30~50%にもなり、そのため積層コンデンサを低価格にするために大きな障害となっていた。

これらの高価な電極材料に代わるものとして、卑金属で低廉なニッケルなどを使用する方法が知られているが、空気中で焼成すると酸化するため還元性雰囲気中で焼成する必要があった。

しかしながら、従来の誘電体磁器材料では還元性雰囲気中で焼成すると、酸化チタン( $TiO_2$ )、希土類元素などが還元されてしまい、絶縁抵抗、誘電体損失などの電気的特性が著しく劣化し、コンデンサとして使用できなくなるという問題があった。

この問題を解決したものとして、特開昭60-131708号公報に開示されたものがある。この公報に示されたものは、ジルコン酸カルシウムを主体としており、中性または還元性雰囲気で焼

成しても電気的特性はあまり劣化しない。

#### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来の非還元性温度補償用誘電体磁器組成物を用いてコンデンサを作成する場合、その焼結可能温度が1,300℃以上と高いために、電極用の卑金属材料としては、実質上ニッケルしか用いることができない。ところが、電極材料としてニッケルを用いた場合、ニッケルの磁性に起因する高周波域における表皮効果のため、等価直列抵抗が大きくなるという欠点があった。

この表皮効果の影響を防ぐために、ニッケルに銅を30原子%以上添加することによって、室温以上の温度域において電極材料の磁性をなくすことができる。このようなニッケル-銅系の合金を電極材料として用いることによって、等価直列抵抗を小さくすることができる。ところが、ニッケルに銅を30原子%以上添加すると、その融点が1,330℃以下となる。しかし、従来の誘電体磁器材料では、焼成温度が1,300℃以上と高いため、この合金を電極材料として用いることが

できない。

それゆえに、この発明の主たる目的は、中性または還元性雰囲気中で焼成しても、絶縁抵抗や誘電体損失の劣化が少なく、しかも一般に温度補償用磁器コンデンサに必要とされる温度特性を任意に得ることができ、かつ1,300℃未満で焼成が可能で、等価直列抵抗の低いニッケル-銅系の合金を電極材料として用いることのできる、非還元性温度補償用誘電体磁器組成物を提供することである。

#### (問題点を解決するための手段)

この発明は、主成分を一般式 $(Ca_{1-x}Sr_x)_{m}(Zr_{1-y}Ti_y)O_2$ と表したとき、 $x$ 、 $y$ および $m$ の値が、 $0 \leq x < 0.6$ 、 $0 \leq y < 0.6$ 、 $0.85 < m < 1.30$ （ただし、 $x$ 、 $y$ がともに0となる場合を除く）の範囲内に含まれ、かつ、主成分100重量部に対して、 $MnO_2$ を0.5~8重量部および $Li_2O$ を2~45モル%、 $RO$ を5~40モル%（ただし、RはBa、Sr、Ca、Mgのうち少なくとも1種）、 $(Ti, Si)O_2$ を30~70モル%（ただ

し、 $(Ti, Si)O_2$ のうち $SiO_2$ 成分が15モル%以上）、 $Al_2O_3$ を0~20モル%の組成よりなるガラス成分0.5~8重量部を含む、非還元性温度補償用誘電体磁器組成物である。

#### (発明の効果)

この発明による非還元性温度補償用誘電体磁器組成物では、中性または還元性雰囲気中で焼成しても、比抵抗が $10^{12}\Omega\cdot cm$ 以上、Q値が1,500以上、誘電率が22以上、その温度特性が+1,500 ppm/℃から-1,000 ppm/℃までの広い範囲のものを得ることができる。

さらに、この発明によれば、この誘電体磁器組成物を用いて積層コンデンサを作成するとき、1,300℃未満で焼成可能なため、電極材料としてニッケル-銅系の合金を用いることができる。そのため、等価直列抵抗の小さい温度補償用磁器コンデンサを得ることができる。

この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなろう。

## (実施例)

## 実施例1

予め、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、炭酸ストロンチウム( $\text{SrCO}_3$ )、二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化マンガン( $\text{MnO}_2$ )および二酸化珪素( $\text{SiO}_2$ )などの鉱化剤0.5～5.0重量部を用意し、表1に示す組成比率の磁器組成物が得られるように調合した。この調合原料を16時間温式混合した後乾燥した。これを空気中150℃／時間の割合で昇温し、1,000～1,200℃に2時間保持して仮焼した。この仮焼済み粉末にバインダとして酢酸ビニルを5重量%加え、さらに仮焼済み粉末と同重量の純水と、表1に示すガラス粉末とを加えて16時間温式混合した。これを脱水、乾燥し、60メッシュの網目を通過する程度に造粒した。この材料に750kg/cm<sup>2</sup>の圧力を加えて、直径14.0mm、厚さ1.2mmの大きさになるように加压成形した。このようにして得られた成形体を150℃／時間の割合で昇温し、500℃で2時間保持してバインダを燃焼させた。

$$\text{誘電率の温度特性} = \frac{C_{25} - C_{85}}{C_{25}} \times \frac{1}{85 - 25} \times 10^6 \quad (\text{ppm}/\text{°C})$$

$C_{25}$  : 85℃における誘電率

$C_{85}$  : 25℃における誘電率

なお、表中\*印のものはこの発明範囲外のものであり、それ以外はすべて発明範囲内のものである。

次に、誘電体磁器の組成範囲を限定した理由を説明する。

(1)  $x$ と $y$ の少なくとも一方が0.6以上になると、温度特性が-1,000 ppm/°C以下となり、かつQ値が1,500以下となる。

(2)  $m$ が0.85以下ではQ値が著しく低下し、1.30以上では1,300°C未満で十分に焼結しない。

(3)  $\text{MnO}_2$ が $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_z(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$  1.0重量部に対して0.5重量部以下ではQ値が低下し、8重量部以上では比抵抗が $10^{10}\Omega\text{cm}$ 以下となる。

また、ガラス成分の組成範囲を限定した理由は

その後、中性(たとえば窒素)または還元性(たとえば窒素-水素(0.1～5容量%)、窒素-一酸化炭素(0.1～5容量%))雰囲気中で、150℃/時間の割合で昇温して1,350℃で2時間保持した。その後、自然冷却して300°C以下になると投入ガスを止め、磁器素体を取り出した。

このようにして得られた磁器素体両面に20～30重量%の鉛、アルカリを含まない低融点ガラスフリットを含み、かつニッケル6.5原子%、銅3.5原子%を含む合金系のペーストを塗布し、中性または還元性雰囲気中800～1,000°Cで焼き付けて電極とした。このようにして得られたコンデンサユニットの電気的特性を自動ブリッジおよび高絶縁計で測定し、その結果を表1に合わせて示した。

表1の誘電率の温度特性およびQ値は1Vrms/1MHzでの値、比抵抗は500V/mmDC電圧、充電時間2分後の測定値をそれぞれ示した。

なお、誘電率の温度特性は次式より求めた。

次の通りである。

(1)  $\text{Li}_2\text{O}$ が2モル%未満では焼成温度が1,300°Cを超えてしまい、この発明の目的が達成できなくなる。

(2)  $\text{Li}_2\text{O}$ が4.5モル%を超えると、ガラス成分そのものの溶融温度が800°C未満となる。そのため、ガラス成分を誘電体材料に配合して成形体とし、焼成プロセスにもたらされる場合、焼結が完了する前に成形体が軟化変形する。

(3)  $\text{R}_2\text{O}$ が5モル%未満となり、4.0モル%を超えても焼成温度が1,300°Cを超える。

(4)  $(\text{Ti}, \text{Si})\text{O}_2$ が3.0モル%未満となり、7.0モル%を超えると、焼成温度が1,300°Cを超えてしまい、この発明の目的が達成できなくなる。

(5)  $(\text{Ti}, \text{Si})\text{O}_2$ のうち、 $\text{SiO}_2$ が1.5モル%未満となり、 $\text{TiO}_2$ が含有されない場合、焼成温度が1,300°Cを超える。

(6)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ が2.0モル%を超えると、焼成温度が1,300°Cを超える。

(7)  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_0$ ; 100重量部に対してガラス成分が0.5重量部未満では、焼成温度が1,300°Cを超えてしまい、8重量部を超えるとQ値が低下する。

この実施例からわかるように、この発明によれば、+1,300 ppm/°Cから-1,000 ppm/°Cの間で任意の温度特性を得ることができる。また、絶縁抵抗や誘電体損失の劣化をもたらすことなく、1,300°C以下の中性または還元性雰囲気で焼成することが可能となる。

#### 実施例Ⅱ

表1の試料番号27と同一の磁器組成物が得られるように、実施例Ⅰと同様にして原料を調合して仮焼した。この仮焼済み粉末にバインダとして酢酸ビニル、分散剤、消泡剤よりなる混合水溶液15重量%、水50重量%および表1に示す組成と重量のガラス粉末を加えて16時間湿式混合した。混合後のスラリーをドクターブレード法により、厚さ5.0 μmのグリーンシートに成形した。このグリーンシート上にニッケル65原子%-銅35

原子%を含むペースト、または純ニッケルベーストを印刷し、乾燥後互いに対向電極となるように積み重ね、熱圧着により一体化した。この積層ブロックから、個々のコンデンサユニットをブレードで切り出した。このようにして得られた生ユニットを50°C/時間の割合で昇温し、500°Cで5時間保持してバインダを燃焼させた。その後、還元性（窒素-一酸化炭素（0.1~5重量%））雰囲気中で、150°C/時間の割合で昇温して1,200°Cで2時間保持した。その後、自然冷却して300°C以下になると投入ガスを止め、積層ユニットを取り出した。

このようにして得られた積層ユニットの表面に銀ペーストを塗布し、中性（窒素）雰囲気中800°Cで焼き付けし、外部電極を形成した。この実施例で作成した積層コンデンサは有効誘電体層数10層である。そして、自動ブリッジで1 kHz, 1Vで測定した25°Cにおける積層コンデンサの容量は、200 pFであった。

表2は、インピーダンスマータで測定した25

°Cにおける等価直列抵抗である。

この実施例から明らかなように、この発明による磁器組成物は、1,300°C未満で焼成可能なため、内部電極としてニッケル-銅合金を用いた積層コンデンサとして供することができ、このため、等価直列抵抗を小さくすることができる。

なお、この磁器組成物に含まれるガラス成分は、予め調合した原料を熱処理して溶融し、その後ガラス化して粉碎したガラス粉末として用いるだけでなく、調合した原料を溶融温度以下の温度で熱処理した粉末として用いてもよい。さらに、電極材料としては、1,300°Cで溶融しない金属であればよい。たとえば、ニッケル-銅の合金に少量のパラジウム、白金およびタンクステンなどを添加したものなどでもよく、この発明が電極材料により規定されるものではない。

特許出願人 株式会社 村田製作所

代理人 弁理士 岡田 全啓

(ほか1名)

表 1

\* 印はこの発明の範囲外

\*(CaSr)<sub>x</sub>(Zr-Ti)<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 100重量部に対して添加したMnO<sub>2</sub>またはガラス成分の重量部

試験 番号	組成										焼成 温度 (°C)	電気的 特性					
	(Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>m</sub> (Zr <sub>1-y</sub> Ti <sub>y</sub> )O <sub>3</sub>			MnO <sub>2</sub>	添加量*	ガラス成分 (モル%)						誘電率 1MHz	誘電率の温度特性 1MHz × ppm/°C	Q 値 1MHz	比抵抗 Ω · cm		
	x	y	m	添加量*	Li <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*					
1*	0.40	0.40	1.00	0.4	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,220	78	- 800	1,300 > 10 <sup>12</sup>
2	0.40	0.40	1.00	0.5	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,210	78	- 800	1,500 > 10 <sup>12</sup>
3*	0.50	0.20	1.00	8.5	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,180	46	- 500	1,400 7 × 10 <sup>12</sup>
4	0.50	0.20	1.00	8	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	47	- 550	1,400 > 10 <sup>12</sup>
5*	0.30	0.30	0.85	1	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,200	50	- 600	600 > 10 <sup>12</sup>
6*	0.10	0.10	1.00	3	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,300	以下	で焼結せず	
7*	0.50	0.60	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,200	118	- 1,800	1,200 > 10 <sup>12</sup>
8*	0.60	0.50	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,210	113	- 1,300	1,000 > 10 <sup>12</sup>
9	0.50	0.40	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	76	- 760	3,200 > 10 <sup>12</sup>
10	0.40	0.50	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,180	78	- 670	3,500 > 10 <sup>12</sup>
11	0.10	0.10	1.00	3	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,180	35	- 200	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
12	0.20	0.10	1.00	5	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	33	- 180	3,500 > 10 <sup>12</sup>
13	0.03	0.03	0.90	3	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	29	- 40	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
14	0.01	0.01	1.00	1	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,210	26	+ 10	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
15	0.02	0.02	1.25	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,220	27	± 0	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
16	0.40	0.30	1.00	7	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,220	27	- 35	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
17	0.01	0.01	1.00	3	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,210	26	+ 15	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
18	0.02	0.02	1.00	5	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	28	+ 15	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
19	0.50	0.50	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,180	106	- 1,000	3,000 > 10 <sup>12</sup>
20	0	0.02	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,190	26	± 0	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
21	0.02	0	1.00	2	25	2	6	6	6	48	5	2	2	1,200	27	+ 10	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
22*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	5	2	0.4	1,300	以下	で焼結せず	
23	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	5	2	0.5	1,300	29	+ 15	3,800 > 10 <sup>12</sup>
24	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	5	2	4	1,160	26	+ 300	2,800 > 10 <sup>12</sup>
25	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	5	2	8	1,140	22	+ 1,000	1,510 > 10 <sup>12</sup>
26*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	5	2	8.5	1,130	20	+ 1,300	1,400 > 10 <sup>12</sup>
27	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	48	7	0	2	1,200	28	+ 30	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
28	0.02	0.02	1.00	4	9	2	9	9	9	55	7	0	2	1,250	28	+ 35	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
29	0.02	0.02	1.00	4	2	2	9	9	9	52	7	0	2	1,280	28	+ 34	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
30*	0.02	0.02	1.00	4	1	2	9	9	9	53	7	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
31	0.02	0.02	1.00	4	25	5	0	0	0	60	10	0	2	1,235	28	+ 33	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
32	0.02	0.02	1.00	4	25	0	5	0	0	60	10	0	2	1,235	28	+ 35	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>

表 1 (つづき)

\* 印はこの発明の範囲外

\*(CaSr)<sub>x</sub>(Zr-Ti)<sub>y</sub>O<sub>3</sub> 100重量部に対して添加したMnO<sub>2</sub>またはガラス成分の重量部

試験 番号	組成										焼成 温度 (°C)	電気的 特性					
	(Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> ) <sub>m</sub> (Zr <sub>1-y</sub> Ti <sub>y</sub> )O <sub>3</sub>			MnO <sub>2</sub>	添加量*	ガラス成分 (モル%)						誘電率 1MHz	誘電率の温度特性 1MHz × ppm/°C	Q 値 1MHz	比抵抗 Ω · cm		
	x	y	m	添加量*	Li <sub>2</sub> O	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	BaO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	添加量*					
33	0.02	0.02	1.00	4	25	0	0	5	0	60	10	0	2	1,230	28	+ 30	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
34	0.02	0.02	1.00	4	25	0	0	0	5	60	10	0	2	1,230	28	+ 29	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
35*	0.02	0.02	1.00	4	25	4	0	0	0	60	10	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
36*	0.02	0.02	1.00	4	25	0	4	0	0	60	10	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
37*	0.02	0.02	1.00	4	25	0	0	4	0	60	10	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
38*	0.02	0.02	1.00	4	25	0	0	0	4	60	10	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
39*	0.02	0.02	1.00	4	24	0	0	0	5	60	11	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
40	0.02	0.02	1.00	4	25	10	10	10	10	30	5	0	2	1,230	28	+ 40	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
41*	0.02	0.02	1.00	4	24	10	10	10	11	30	5	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
42*	0.02	0.02	1.00	4	20	10	10	10	15	30	5	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
43	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	15	40	0	2	1,230	28	+ 55	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
44*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	14	41	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
45*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	10	45	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
46	0.02	0.02	1.00	4	10	2	6	6	6	55	15	0	2	1,230	28	+ 50	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
47*	0.02	0.02	1.00	4	10	1	6	6	6	56	15	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
48*	0.02	0.02	1.00	4	10	1	6	6	6	55	16	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
49	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	54	1	0	2	1,235	28	+ 45	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
50*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	55	0	0	2	1,300	以下	で焼結せず	
51	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	30	5	20	2	1,230	28	+ 39	> 3,500 > 10 <sup>12</sup>
52*	0.02	0.02	1.00	4	25	2	6	6	6	29	5	21	2	1,300	以下	で焼結せず	

表 2

内部電極	等価直列抵抗 (mΩ)
ニッケル - 鋼	3 5
ニッケル	8 0

DERWENT-ACC-NO: 1988-187538

DERWENT-WEEK: 199617

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-reducing dielectric ceramic compsn. for capacitor -  
contains titanium-substd. calcium strontium zirconate,  
manganese di:oxide and glass

----- KWIC -----

Patent Family Serial Number - PFPN (1):

**63126117**

Document Identifier - DID (1):

**JP 63126117 A**

PF Application Serial Number - PFAP (3):

**JP 63126117**